

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 19 294 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 19 294.7-13
㉑ Anmeldetag: 10. 6. 93
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 5. 94

⑤ Int. Cl.⁵:
F 02 B 47/08
F 01 N 3/18
F 01 N 3/30
F 01 N 3/20

DE 43 19 294 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

㉘ Erfinder:

Boegner, Walter, 7148 Remseck, DE; Haak,
Karl-Ernst, Dr., 7061 Lichtenwald, DE; Krutzsch,
Bernd, Dr., 7306 Denkendorf, DE; Wenninger,
Günter, 7000 Stuttgart, DE

㉙ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

JP 91-1 35 417

㉚ Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Brennkraftmaschine

㉛ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Stickoxide in den Abgasen einer Brennkraftmaschine durch Adsorption der Stickoxide in einem Adsorber sowie zeitlich nachfolgender Desorption mittels eines heißen Gases und Reagieren der Stickoxide zu Stickstoff und Sauerstoff. Um hierbei auf Reduktionsmittel verzichten zu können, werden die Stickoxide in die Ansaugluft der Brennkraftmaschine zurückgeführt, mit der sie in die Brennräume gelangen, wo sie aufgrund der herrschenden Reaktionsbedingungen zu Stickstoff und Sauerstoff reagieren.

DE 43 19 294 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas einer Brennkraftmaschine gemäß den im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmalen.

Ein Verfahren der gattungsgemäßen Art ist aus der JP-A-1-135417 bekannt. Die von der Brennkraftmaschine emittierten Abgase durchströmen einen Adsorber in der Abgasleitung, der für die Adsorption der Stickoxide einen Zeolithen enthält. Im Zeolithen durch Adsorption gespeicherte Stickoxide werden nachfolgend mit Hilfe von sauerstoffarmen und in einem Heißgaserzeuger erhitztem Abgas durch Desorption vom Adsorptionselement getrennt und einem Reduktionskatalysator zugeführt, in dem die Stickoxide sodann zu Stickstoff und Sauerstoff reagieren.

Ein Nachteil ist, daß durch den Reduktionskatalysator die Brennkraftmaschine an eine bestimmte Betriebsweise gebunden ist.

Ferner ist zur nachmotorischen NO_x -Verminderung das SCR-Verfahren (Selective-Catalytic-Reduction) Stand der Technik, bei dem ein Reduktionsmittel notwendig ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduzierung der Stickoxide anzugeben, daß ohne zusätzliche Reduktionsmittel auskommt und im gesamten Betriebsbereich der Brennkraftmaschine uneingeschränkt einsetzbar ist.

Diese Aufgabe wird bei einer gattungsgemäßen Einrichtung durch die kennzeichnenden Merkmale sowohl verfahrens- als auch vorrichtungsgemäß der Patentansprüche 1, 5 und 6 gelöst.

Wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Rückführung der zunächst im Adsorptionselement gespeicherten Stickoxide in die Ansaugluft der Brennkraftmaschine. Zusammen mit der Ansaugluft gelangen die Stickoxide so in den Verbrennungsprozeß der Brennkraftmaschine. Da die Stickoxide thermodynamisch instabil sind, können diese bei den im Brennraum herrschenden Reaktionsbedingungen zu N_2 und O_2 reagieren. Dabei sind weiterhin auch chemische Reaktionen mit C, CO oder Kohlenwasserstoffen möglich, die ebenfalls zum Abbau der Stickoxide beitragen. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß zur Reduzierung der Stickoxide kein Reduktionsmittel benötigt wird, das entweder an Bord erzeugt oder in einem separaten Behälter mitgeführt werden muß.

Mit den kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 5 und 6 sind besonders vorteilhafte Vorrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gekennzeichnet.

Weitere Eigenschaften und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Merkmalen der Unteransprüche.

In der nachfolgenden Zeichnungsbeschreibung werden verschiedene Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert:

Es zeigt:

Fig. 1 schematisch für eine Diesel-Brennkraftmaschine eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit zwei parallelgeschalteten Adsorbern im Abgassystem,

Fig. 2 schematisch eine Vorrichtung für eine Otto-Brennkraftmaschine zur Durchführung des Verfahrens mit einem Adsorber und parallelgeschaltetem 3-Wege-Katalysator im Abgassystem und

Fig. 3 eine Vereinfachung der Vorrichtung von Fig. 2.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas einer Brennkraftmaschine umfaßt folgende wesentlichen Verfahrensschritte:

— Die von der Brennkraftmaschine emittierten Abgase werden durch einen Adsorber geleitet und die Stickoxide vom Adsorptionsmittel durch Adsorption gebunden. Als Adsorptionsmittel geeignete Werkstoffe wären beispielsweise Verbindungen, wie Perowskite, z. B. LaCoO_3 , die große Mengen Stickoxide selektiv durch Adsorption binden können.

— Sobald der Adsorber seine Speicherkapazität erreicht hat, werden die Stickoxide mit Hilfe eines Heißgases durch Desorption vom Adsorptionsmittel getrennt und der Ansaugluft der Brennkraftmaschine zugemischt.

— Mit der Ansaugluft gelangen die Stickoxide in die Brennräume der Brennkraftmaschine, wo sie auf Grund der vorherrschenden Reaktionsbedingungen zu N_2 und O_2 reagieren.

In Fig. 1 ist nun eine Vorrichtung gezeigt, welche zur Durchführung des Verfahrens bei einer Diesel-Brennkraftmaschine besonders geeignet ist.

Mit 1 ist eine mehrzylindrige Diesel-Brennkraftmaschine bezeichnet, die eine Ansaugleitung 2 und eine abführende Abgasleitung 3 besitzt. Die Abgasleitung 2 verzweigt sich in zwei parallele Abgasteilleitungen 4 und 5, in denen jeweils ein Adsorber 6 und 7 für Stickoxide angeordnet ist. Damit die beiden Adsorber 6 und 7 wechselweise betrieben werden können, ist stromauf in der Verzweigung zwischen der Abgasleitung 3 und den Teilleitungen 4 und 5 ein Steuerventil 8 vorgesehen ist. Stromab der Adsorber 6 und 7 ist innerhalb der Teilleitungen 4 und 5 je ein Rückführventil 9 bzw. 10 eingesetzt, von denen eine mit der Ansaugleitung 2 verbundene Rückführleitung 11 abgeführt ist. Ferner ist an jeden Adsorber 6, 7 eine Luftleitung 12 angeschlossen sowie eine beispielsweise elektrisch betriebene Heizung 13 vorgesehen. Luftleitung 12 und Heizung 13 dienen dabei zur Desorption der Stickoxide aus den Adsorbern 6, 7. Gemäß Fig. 1 ist der Adsorber 6 durch das Steuerventil 8 direkt mit der Abgasleitung 3 verbunden. Das von der Brennkraftmaschine 1 emittierte Abgas durchströmt den Adsorber 6, der mit einem Adsorbermaterial, z. B. LaCoO_3 ausgestattet ist, wobei die Stickoxide im Abgas von dem Adsorbermaterial durch Adsorption gebunden werden. Das Rückführventil 9 befindet sich in Durchflußstellung zur nach außen weiterführenden Abgasteilleitung 4. In dieser Adsorptionsphase wird die Heizung 13 nicht betätigt. Auch erfolgt keine Zufuhr von Luft durch die Luftförderleitung 12 zum Adsorber 6. Während der Adsorber 6 im Adsorptionsbetrieb arbeitet, arbeitet der Adsorber 7 im Desorptionsbetrieb, in dem die Stickoxide vom Adsorbermaterial getrennt werden. Dies erfolgt durch Zufuhr von Luft durch die Luftleitung 12, welche mittels der eingeschalteten Heizung 13 aufgeheizt wird. Mit dem so gebildeten Heißgas werden die Stickoxide über das mit der Rückführleitung 11 in Durchflußverbindung stehende Rückführventil in die Ansaugleitung 2 und damit in die Brennräume der Brennkraftmaschine 1 zurückgeführt, wo zu Stickstoff und Sauerstoff reagieren.

Sobald der Adsorber 7 regeneriert ist, wird das Steuerventil 8 umgeschaltet und dieser damit auf Adsorptionsbetrieb geschaltet. Mit dem Umschalten des Steuerventils 8 wird im Adsorber 6 gleichzeitig der Desorptions-

betrieb eingeleitet, indem die Heizung 6 eingeschaltet und Luft durch die Luftförderleitung 12 zugeführt, wobei die Stickoxide wie zuvor für den Adsorber 7 beschrieben vom Adsorptionsmaterial getrennt und über das Rückführventil 9 und die Rückführleitung 11 der Ansaugleitung 2 zugeführt werden.

In den Fig. 2 und 3 ist je eine Vorrichtung für das erfindungsgemäße Verfahren gezeigt, welche sich speziell zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas von gemischverdichtenden Brennkraftmaschinen eignet.

Die gemischverdichtende Brennkraftmaschine ist mit 14 bezeichnet und besitzt eine Ansaugleitung 15 sowie eine Abgasleitung 16. In der Abgasleitung 16 befindet sich ein 3-Wege-Katalysator 17 und ein Adsorber 18 zur Adsorption der im Abgas enthaltenen Stickoxide. Dem Adsorber 18 ist jeweils ein Rückführventil 19 nachgeschaltet, von dem eine Rückführleitung 20 abgeführt und mit der Ansaugleitung 15 verbunden ist.

Gemäß der Fig. 2 verzweigt sich die Abgasleitung 16 in zwei parallel verlaufende Abgasteilleitungen 21 und 22, wobei in der Teilleitung 21 der 3-Wege-Katalysator 17 und in der Teilleitung 22 der Adsorber 18 mit dem Rückführventil 19 angeordnet ist. Mittels eines Steuerventils 23 kann das Abgas von der Abgasleitung 16 in die Abgasteilleitung 21 oder 22 gesteuert werden. Außerdem ist in der Abgasteilleitung 21 stromab des 3-Wege-Katalysators 17 ein Umsteuerventil 24 vorgesehen, von dem eine mit der Abgasteilleitung 22 stromauf des Adsorbers 18 verbundene Verbindungsleitung 25 abgeführt ist.

In Fig. 2 ist die Vorrichtung für den Adsorptionsbetrieb eingestellt. Die von der Brennkraftmaschine emittierten Abgase gelangen über das Steuerventil 23 in die Abgasteilleitung und durchströmen den 3-Wege-Katalysator 17. Um hierbei eine optimale Behandlung der Schadstoffe zu erreichen, wird die Brennkraftmaschine mit einem Luftverhältnis $\lambda = 1$ oder > 1 betrieben. Vom Umsteuerventil 24 wird der Abgasstrom durch die Verbindungsleitung 25 in die Abgasteilleitung geleitet, der den Adsorber 18 durchströmt und über das Rückführventil 19 ins Freie abgeführt wird. Im Adsorber 18 werden die im Abgas enthaltenen Stickoxide durch Adsorption an das Adsorptionsmaterial gebunden. Sobald der Adsorber 18 seine Sättigungsgrenze erreicht hat, wird die Vorrichtung auf Desorptionsbetrieb umgeschaltet.

Für den Desorptionsbetrieb wird das Umsteuerventil 24 in Durchgangsstellung geschaltet, so daß die den Katalysator verlassenden Abgase unter Umgehung des Adsorbers abgeführt werden. Das Rückführventil wird so geschaltet, daß die Durchströmung der Abgasteilleitung 22 gesperrt und die Rückführleitung 20 mit dem Adsorber 18 verbunden ist.

Da in der Desorptionsphase der Adsorber außer Betrieb ist, wird zur Vermeidung einer übermäßigen Stickoxidbildung, die Brennkraftmaschine mit einem Luftverhältnis $\lambda = 1$ oder < 1 betrieben. Anders als im Ausführungsbeispiel der Fig. 1 wird bei der Vorrichtung gemäß Fig. 2 für die Regeneration des Adsorbers 18 ein Teil des Abgasstromes anstelle von Luft eingesetzt. Zu diesem Zweck ist das Steuerventil 23 so aufgebaut, daß in einer der möglichen Schaltstellungen eine Abgasteilmenge von etwa 5% in die Abgasteilleitung 22 gefördert wird, während der restliche Abgashauptstrom von 95% in die Abgasteilleitung 21 mit dem Katalysator 12 eingesteuert wird. Hierdurch kann auf eine besondere Luftförderleitung verzichtet werden. Falls die Temperatur der Abgasteilmenge für die Regeneration des Ad-

sorbers nicht ausreichen sollte, kann die auch hier bei dieser Vorrichtung vorgesehene Heizung 13 zugeschaltet werden. Die in der Desorptionsphase aus dem Adsorber 18 mit dem Abgasstrom ausgetriebenen Stickoxide werden über das Rückführventil 19 und die Rückführleitung 20 in die Ansaugleitung 15 rückgeführt, wo sie mit der Ansaugluft vermischt den Brennräumen der Brennkraftmaschine 14 wieder zugeführt, wo sie — wie bereits geschildert — zu Stickstoff und Sauerstoff reagieren.

Die Vorrichtung der Fig. 3 unterscheidet sich von derjenigen der Fig. 2 dadurch, daß der Adsorber 18 in einer stromauf des Katalysators 17 von der Abgasleitung abgezweigten Bypassleitung 26 angeordnet ist. Eine derartige Vorrichtung ist besonders für einen Magerbetrieb der Brennkraftmaschine 14 mit einem Luftverhältnis $\lambda > 1$ geeignet. Fig. 3 zeigt die Vorrichtung für den Adsorptionsbetrieb. Das Steuerventil 23 und das Rückführventil sind so geschaltet, daß die Abgase zunächst dem Adsorber 18 und erst dann dem Katalysator 17 zugeführt werden. Im Adsorber 18 werden die Stickoxide durch Adsorption an das Adsorptionsmaterial gebunden, so daß dem Katalysator 17 Abgas zuströmt, daß keine oder kaum noch Stickoxide enthält.

Sobald die Speicherkapazität des Adsorbers 18 erreicht ist, wird auf Desorptionsbetrieb umgeschaltet, wobei die Abgase der Brennkraftmaschine 14 direkt dem Katalysator 17 zugeführt werden. Mit Beginn des Desorptionsbetriebs wurde gleichzeitig die Brennkraftmaschine von Magerbetrieb auf stöchiometrischen Betrieb umgestellt, um den Stickoxidanteil im Abgas zu verringern. Der weitere Ablauf entspricht dem in Fig. 2 beschriebenen Desorptionsvorgang. Nach der Regeneration des Adsorbers wird wieder auf Adsorptionsbetrieb umgeschaltet.

Im Rahmen der Erfindung ist es selbstverständlich auch denkbar, daß bei den Ausführungsbeispielen der Fig. 2 und 3 zur Desorption anstatt Abgas heiße Luft sowie bei der Vorrichtung der Fig. 1 heißes Abgas anstatt heiße Luft eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Brennkraftmaschine durch Adsorption der Stickoxide in einem im Verlauf der Abgasleitung angeordneten Adsorber sowie zeitlich nachfolgender Desorption mittels eines heißen Gases und danach Reagieren des Stickoxyds zu Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2), dadurch gekennzeichnet, daß die Stickoxide zur Reaktion im Brennraum der Ansaugluft der Brennkraftmaschine (1, 14) beige-mischt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickoxide wechselweise in zwei parallelgeschalteten Adsorbern (6, 7) adsorbiert und desorbiert werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Desorption der Stickoxide den Adsorbern heißes Gas zugeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2 für eine gemischverdichtende Brennkraftmaschine mit einem Katalysator in der Abgasleitung, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennkraftmaschine (14) in der Adsorptionsphase mit Luftüberschuß und für die Desorptionsphase mit einem stöchiometrischen oder annähernd stöchiometrischen Gemisch betrie-

ben wird und daß in der Desorptionphase ein mengenmäßig kleiner Abgasstrom dem Adsorber zugeleitet wird, während der übrige Abgashauptstrom den Katalysator (17) direkt beaufschlagt.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet,

daß die Abgasleitung (3, 16) in ihrem Verlauf in zwei parallele Abgasteilleitungen (4, 5) mit jeweils einem Adsorber (6, 7) aufgeteilt ist, daß zur Steuerung des Abgasstromes in eine der Abgasteilleitungen (4, 5) stromauf der Adsorber (6, 7) ein Steuerventil (8) angeordnet ist, und daß zur Rückführung der Stickoxide stromab der Adsorber (6, 7) von den Abgasteilleitungen (4, 5) jeweils eine über Rückführventile (9, 10) gesteuerte Rückführleitung (11) abgezweigt und mit der Ansaugleitung (2) verbunden ist.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet,

daß bei Verwendung für eine gemischverdichtenden Brennkraftmaschine die Abgasleitung (16) in ihrem Verlauf in zwei parallele Abgasteilleitungen (21, 22) mit einem 3-Wege-Katalysator (17) in einer Abgasteilleitung (21 oder 22) und einem Adsorber (18) in der jeweils anderen Abgasteilleitung (21 oder 22) aufgeteilt ist, daß zur Steuerung des Abgasstromes in eine der Abgasteilleitungen (21, 22) stromauf des Katalysators (17) ein Steuerventil (23) angeordnet ist, daß zur Rückführung der Stickoxide stromab des Adsorbers (18) von der Abgasteilleitung (22) eine über ein Rückführventil (19) gesteuerte und zur Ansaugleitung (15) führende Rückführleitung (20) abgezweigt ist,

und daß in der Abgasteilleitung (21) stromab des Katalysators (17) ein Umsteuerventil (24) vorgesehen ist, von dem eine Verbindungsleitung (25) abgeführt und mit der Abgasteilleitung (22) stromauf des Adsorbers (18) verbunden ist.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Adsorber (18) in einer von der Abgasleitung (16) stromauf des Katalysators (17) abgezweigten Bypassleitung (26) angeordnet ist, daß der Abgasstrom mittels des Steuerventils (23) in die Bypassleitung (26) steuerbar ist,

und daß in der Bypassleitung (26) stromab des Adsorbers ein Rückführsteuerventil (19) eingesetzt ist, von dem eine mit der Ansaugleitung (15) verbundene Rückführleitung (20) abgeführt ist.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Desorption in jedem Adsorber (6, 7, 18) eine elektrisch betriebene Heizvorrichtung (13) vorgesehen ist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß an den Adsorber (6, 7) eine Luftförderleitung angeschlossen ist, durch die Luft zum Austreiben der Stickoxide aus dem Adsorber (6, 7, 18) und Einleiten in die Rückführleitung (11, 20) gefördert wird.

- Leerseite -

Fig. 1

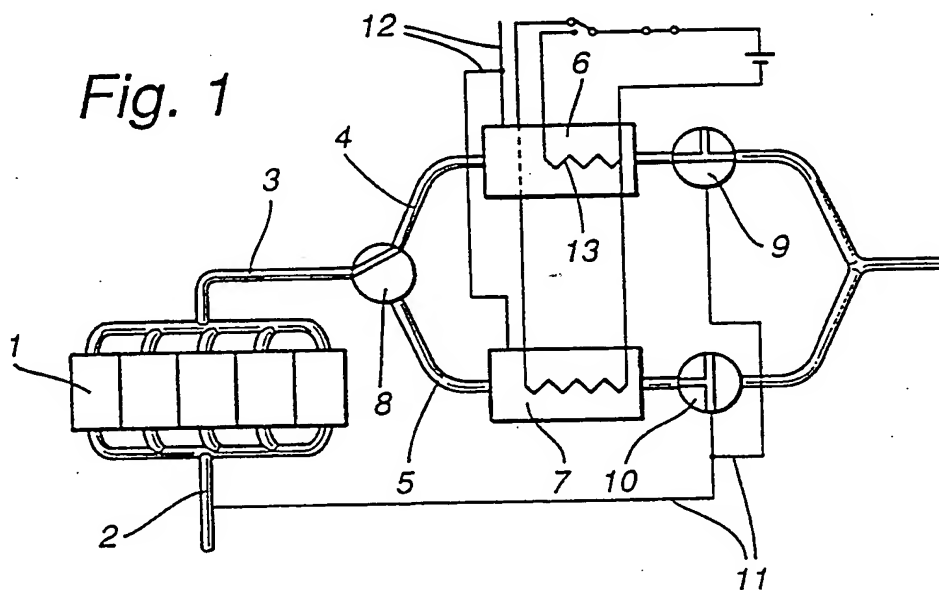


Fig. 2

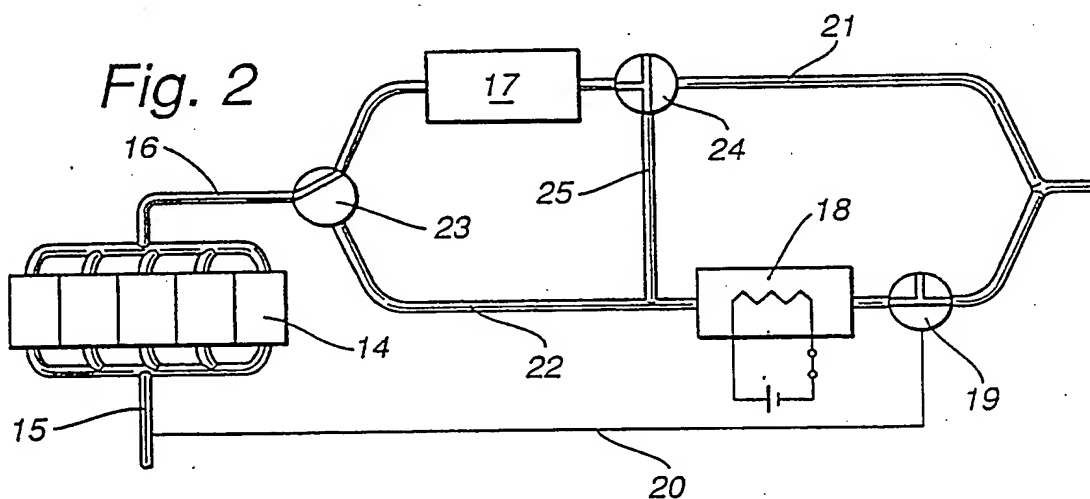


Fig. 3

